

Ref
#4

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-180801

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月6日

(51) Int.Cl.
A 0 1 N 3/02

識別記号

F I
A 0 1 N 3/02

審査請求 未請求 請求項の数 1 書面 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平9-370039
(22) 出願日 平成9年(1997)12月17日(71) 出願人 593002540
株式会社大和化成研究所
兵庫県明石市二見町南二見21-8
(72) 発明者 奥積 良明
兵庫県明石市二見町南二見21番地の8 株式
会社大和化成研究所内
(72) 発明者 武内 孝夫
兵庫県明石市二見町南二見21番地の8 株式
会社大和化成研究所内
(72) 発明者 小幡 恵吾
兵庫県明石市二見町南二見21番地の8 株式
会社大和化成研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 植物の鮮度保持剤及びそれを用いて収穫後に鮮度保持処理を施した植物

(57) 【要約】

【課題】 エチレンの作用を阻害することによって切花の鮮度を保持するために広く利用されてきたにもかかわらずその安定性に問題があったチオ硫酸イオンを錯化剤とする銀溶液よりも、安定で容易に調製、供給、保存、使用ができる銀含有の収穫後の切花、青果物の鮮度保持剤を開発することを本発明の課題とした。

【解決手段】 従来の銀含有タイプの鮮度保持剤において使用されることがなかった新規な錯化剤を用いることによって鮮度保持剤溶液の安定性を著しく向上させることが可能となることを見出し、鮮度保持剤の調製、供給、使用を著しく容易に行うことを可能としたばかりでなく、STS溶液が効果を示す植物に対してSTS溶液と同等以上の効果を示すとともに、従来STS溶液が効果を示さないとされてきたバラ等に対しても効果を示す鮮度保持剤の調製を可能とした。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 銀化合物と下記一般式 (A) ~

(H) から選ばれた錯化剤の1種又は2種以上を必須の成分として含有する水溶液であることを特徴とする植物の鮮度保持剤:

・一般式 (A)

【化1】

(A) $R_1-C_1-HO_4-C_2-COOH$ のアルキレン基を表し、該R

(B) $R_1-S-R_2-CH(NHCOCH_3)-COOH$

【ここで、 R_1 は $C_1 \sim C_2$ のアルキル基を表し、 R_2 は $C_1 \sim C_2$ のアルキレン基を表す。】で表されるアセチルアミノカルボン酸類、

・一般式 (C)

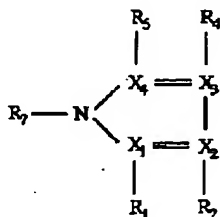
【化3】

【ここで、 R_1 は $C_1 \sim C_5$ のアルキル基を表し、 X はメルカプト基、アミノ基又はカルボキシル基を表す。】で表されるメルカプトスルホン酸又はアミノスルホン酸、スルホカルボン酸類、

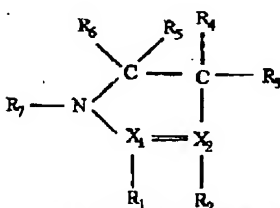
・一般式 (D)

【化4】

(D)



又は



【ここで、 $X_1 \sim X_4$ はそれぞれ独立に炭素又は窒素を表し、各 $X_1 \sim X_4$ が窒素のときには当該Xに結合する $R_1 \sim R_5$ は存在しない。すべてのXが同時に窒素であることはない。 $R_1 \sim R_5$ はそれぞれ独立に、水素、アミノ基、メルカプト基、ヒドロキシル基、アルキル基 ($C_1 \sim C_4$) 又はアルケニル基 ($C_1 \sim C_4$) を表し、該アルキル基の水素は、ハロゲン、ヒドロキシル基

の水素は、メチル基、水酸基、アミノ基又はカルボキシル基で置換されていてよく、その位置は限定されない。さらに、該アミノ基の水素はアセチル基で置換されていてよく、或いは、該アミノ基は無機酸又は有機酸と結合して塩を形成していてもよい。さらに、該カルボキシル基はアルカリ金属塩若しくはアンモニウム塩を形成していてもよい。】で表されるチオール化合物、

・一般式 (B)

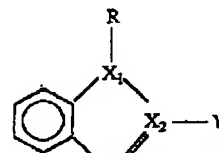
【化2】

又はカルボキシル基で置換されていてよい。さらに該カルボキシル基はアルカリ金属塩又はアンモニウム塩となってもよい。 R_1 は R_2 と結合してベンゼン環を形成してよく、該ベンゼン環の水素は、ハロゲン、アルキル基 ($C_1 \sim C_4$)、アルコキシ基 ($C_1 \sim C_4$)、水酸基、カルボキシル基又はアミノ基で置換されていてよい。 R_7 は、水素、 $C_1 \sim C_5$ のアルキル基、 $C_2 \sim C_5$ のアルケニル基又はフェニル基を表し、該アルキル基、アルケニル基又はフェニル基の水素は水酸基、アミノ基、モノメチルアミノ基又はジメチルアミノ基で置換されていてよい。】で表される含窒素五員複素環式化合物、

・一般式 (E)

【化5】

(E)

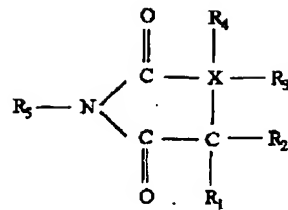


【ここで、 R は水素又は $C_1 \sim C_5$ のアルキル基を表す。 Y は水素又はメルカプト基を表す。該メルカプト基の水素は、アミノ又は $-(CH_2)_n-SO_3H$ で置換されていてよい。さらに該スルホン酸基の水素はアルカリ金属で置換されて塩となっていてよい。 n は1~4の整数を表す。 X_1 は酸素、窒素又は硫黄を表し、 X_1 が酸素又は硫黄の場合には R は存在しない。 X_2 は炭素又は窒素を表し、 X_2 が窒素のときには Y は存在しない。ベンゼン環の水素は、水酸基、カルボキシル基、 $C_1 \sim C_3$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基で置換されていてよい。】で表される含窒素複素環式化合物、

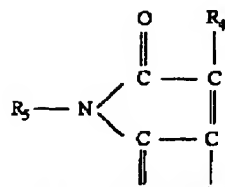
・一般式 (F)

【化6】

(F)



又は

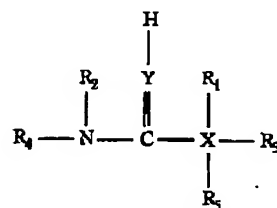


【ここで、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_5$ は、それぞれ独立に、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ のアルキル基又はアルコキシ基を表す。Xは窒素又は炭素を表し、Xが窒素のときには、 R_3 は存在しない。】で表される含窒素五員複素環式化合物、

・一般式 (G)

【化7】

(G)



【ここで、 R_1, R_2 はそれぞれ独立に $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキレン基を表す。Xは、メルカプト基又はカルボキシル基を表し、Yは、水酸基又はカルボキシル基を表す。ただし、X、Yともにカルボキシル基であることはない。】で表されるグリコール酸、チオグリコール、チोजグリコール、チोजグリコール酸。

【請求項2】 請求項1に記載の植物の鮮度保持剤に浸漬することによって、及び(又は)請求項1に記載の植物の鮮度保持剤を散布及び(又は)塗布することによって鮮度保持処理を施した植物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は植物とくに収穫後の切花、青果物等の鮮度保持剤に関する。

【0002】

【従来の技術】植物とくに収穫後の切花、青果物等の鮮度を保持する方法として、エチレンの作用を阻害する効

【ここで、 R_1, R_2 はそれぞれ独立に水素、アミノ基又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ のアルキル基を表す。 R_3 及び R_4 はそれぞれ独立に水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ のアルキル基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_5$ のアルケニル基、フェニル基又はアセチル基を表し、該アルキル基、該アルケニル基又は該フェニル基の水素は水酸基、アミノ基、モノメチルアミノ基又はジメチルアミノ基で置換されていてよく、 R_3 と R_4 は結合して環を形成してよい。 R_5 は水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ のアルキル基、アリル基又はヒドロキシル基を表す。Xは硫黄、酸素、窒素又は炭素を表し、Xが窒素のときには、 R_5 は存在せず、Xが硫黄又は酸素のときには R_3 及び R_5 は存在しない。Yは窒素、酸素又は硫黄を表し、酸素又は硫黄のときには、Yに結合した水素は存在しない。】で表される含窒素カルボニル化合物、含窒素チオカルボニル化合物、アルキルイソ尿素若しくはアルキルイソチオ尿素及びそれらの誘導体、

・一般式 (H)

【化8】

又は果に優れた銀を利用するチオ硫酸銀溶液による処理(一般にSTS処理と称されている)が広く行われている。しかしながらチオ硫酸銀溶液は安定性が十分でなく、調製或いは希釈において水中に含まれる塩素によって塩化銀の沈殿を生成したり、経時によって金属銀或いは銀化合物の濁り或いは沈殿が生じたりする問題があった。これを改善するために種々の考案が開示されている。

【0003】即ち、特開昭61-207301号公報には、水溶性の銀塩とチオ硫酸塩並びに亜硫酸塩を含有させる方法が開示されている。特開昭63-222101号公報には、チオ硫酸ナトリウム水溶液に無機酸、有機酸と酸化防止剤からなる安定剤を添加する方法が開示されている。特開平2-204401号公報には、ハロゲン化銀をチオ硫酸塩溶液と反応させ、クエン酸、リンゴ酸等の弱酸性有機酸とピロ亜硫酸塩を添加する方法が開示されている。特開平3-47101号公報には、チオ硫酸銀錯体溶液にヘキサメチレントラミン或いはエチ

レンジアミンテトラ酢酸、ジエチレンジアミン酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸等のアミノポリカルボン酸を添加する方法が開示されている。

【0004】チオ硫酸錯体以外の錯体を利用する例としては、特開平3-93701号公報には、ジアンミン錯体を利用する例が開示されている。特開平04-124102号公報には、銀イオンを溶出し得る物質とスクロースを含む鮮度保持剤の例が開示されている。特開平6-321701号公報には、銀化合物とアミノ酸との混合物を利用する例が開示されている。

【0005】このように多くの考案が出願されていることは、逆に言えば鮮度保持剤溶液における銀イオンの安定化が困難な問題であることを示しており、事実、これらの考案によっても銀を含む鮮度保持剤溶液の安定化は十分ではなく、一層安定でその調製、保存、希釈、経時使用が容易な鮮度保持剤の開発が望まれていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記問題点を解決し、安定かつ容易に調製、供給、保存、使用ができるような植物とくに収穫後の切花、青果物等の銀含有の鮮度保持剤を開発することを本発明の課題とした。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の切花の鮮度保持剤は、銀イオンを含有するタイプの植物の鮮度保持剤であり、従来のこのタイプの鮮度保持剤において使用されたことがなかった新規な錯化剤を用いるものであり、該錯化剤を用いることによって鮮度保持剤溶液及びそのストック溶液の安定性を著しく向上させることが可能となることを見出し、鮮度保持剤の調製、供給、使用を著しく容易に行うことが可能となり、本発明を完成するに至った。

【発明の実施の形態】

【0008】即ち、本発明は、銀化合物と下記一般式(A)～(H)から選ばれた錯化剤の1種又は2種以上を必須の成分として含有することを特徴とする植物とくに収穫後の切花、青果物等の鮮度保持剤である。

【0009】・一般式(A)

【化1】[ここで、RはC₁～C₄のアルキレン基を表し、該Rの水素は、メチル基、水酸基、アミノ基又はカルボキシル基で置換されていてよく、その位置は限定されない。さらに、該アミノ基の水素はアセチル基で置換されていてよく、或いは、該アミノ基は無機酸又は有機酸と結合して塩を形成していてもよい。さらに、該カルボキシル基はアルカリ金属塩若しくはアンモニウム塩を形成していてもよい。]で表されるチオール化合物、

【0010】・一般式(B)

【化2】[ここで、R₁はC₁～C₂のアルキル基を表し、R₂はC₁～C₂のアルキレン基を表す。]で表されるアセチルアミノカルボン酸類、

【0011】・一般式(C)

【化3】[ここで、RはC₁～C₃のアルキレン基を表し、Xはメルカプト基、アミノ基又はカルボキシル基を表す。]で表されるメルカプトスルホン酸又はアミノスルホン酸、スルホカルボン酸類、

【0012】・一般式(D)

【化4】[ここで、X₁～X₄はそれぞれ独立に炭素又は窒素を表し、各X₁～X₄が窒素のときには当該Xに結合するR₁～R₅は存在しない。すべてのXが同時に窒素であることはない。R₁～R₆はそれぞれ独立に、水素、アミノ基、メルカプト基、ヒドロキシル基、アルキル基(C₁～C₄)又はアルケニル基(C₁～C₄)を表し、該アルキル基の水素は、ハロゲン、ヒドロキシル基又はカルボキシル基で置換されていてよい。さらに該カルボキシル基はアルカリ金属塩又はアンモニウム塩となっていてよい。R₁はR₂と結合してベンゼン環を形成してよく、該ベンゼン環の水素は、ハロゲン、アルキル基(C₁～C₄)、アルコキシ基(C₁～C₄)、水酸基、カルボキシル基又はアミノ基で置換されていてよい。R₇は、水素、C₁～C₅のアルキル基、C₂～C₅のアルケニル基又はフェニル基を表し、該アルキル基、アルケニル基又はフェニル基の水素は水酸基、アミノ基、モノメチルアミノ基又はジメチルアミノ基で置換されていてよい。]で表される含窒素五員複素環式化合物、

【0013】・一般式(E)

【化5】[ここで、Rは水素又はC₁～C₃アルキル基を表す。Yは水素又はメルカプト基を表す。該メルカプト基の水素は、アミン又は—(CH₂)_n—SO₃Hで置換されていてよい。さらに該スルホン酸基の水素はアルカリ金属で置換されて塩となっていてよい。nは1～4の整数を表す。X₁は酸素、窒素又は硫黄を表し、X₁が酸素又は硫黄の場合にはRは存在しない。X₂は炭素又は窒素を表し、X₂が窒素のときにはYは存在しない。ベンゼン環の水素は、水酸基、カルボキシル基、C₁～C₃のアルキル基、C₁～C₄のアルコキシ基で置換されていてよい。]で表される含窒素複素環式化合物、

【0014】・一般式(F)

【化6】[ここで、R₁～R₅は、それぞれ独立に、水素、C₁～C₅のアルキル基又はアルコキシ基を表す。Xは窒素又は炭素を表し、Xが窒素のときには、R₃は存在しない。]で表される含窒素五員複素環式化合物、

【0015】・一般式(G)

【化7】[ここで、R₁、R₂はそれぞれ独立に水素、アミノ基又はC₁～C₅のアルキル基を表す。R₃及びR₄はそれぞれ独立に水素、C₁～C₅のアルキル基、C₂～C₅のアルケニル基、フェニル基又はアセチル基を表し、該アルキル基、該アルケニル基又は該フェニル基の水素は水酸基、アミノ基、モノメチルアミノ基又はジメチルアミノ基で置換されていてよく、R₃とR₄は

結合して環を形成してよい。R₅は水素、C₁～C₃のアルキル基、アリル基又はヒドロキシル基を表す。Xは硫黄、酸素、窒素又は炭素を表し、Xが窒素のときには、R₅は存在せず、Xが硫黄又は酸素のときにはR₃及びR₆は存在しない。Yは窒素、酸素又は硫黄を表し、酸素又は硫黄のときには、Yに結合した水素は存在しない。]で表される含窒素カルボニル化合物、含窒素チオカルボニル化合物、アルキルイソ尿素若しくはアルキルイソチオ尿素及びそれらの誘導体、

【0016】一般式(H)

【化8】[ここで、R₁、R₂はそれぞれ独立にC₁～C₄のアルキレン基を表す。Xは、メルカプト基又はカルボキシル基を表し、Yは、水酸基又はカルボキシル基を表す。ただし、X、Yともにカルボキシル基であることはない。]で表されるグリコール酸、チオグリコール、チオジグリコール、チオジグリコール酸。

【0017】一般式(A)～(H)で表される化合物の中で、好適に用いられるものを挙げれば、一般式(A)で表されるものの例としては、例えば、メルカプト酢酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、メルカプトコハク酸、システイン、ベニシルアミン、N-アセチルシステイン等が挙げられる。

【0018】一般式(B)で表されるものの例としては、例えば、N-アセチルメチオニン、N-アセチルエチオニン等が挙げられる。

【0019】一般式(C)で表されるものの例としては、例えば、3-メルカプトプロパンスルホン酸、タウリン、スルホコハク酸、スルホ酢酸、スルホプロピオン酸等が挙げられる。

【0020】一般式(D)で表されるものの例としては、例えば、ピロール、ピロリン、インドール、イソインドール、イミダゾール、イミダゾリン、2-エチルイミダゾール、トリアゾール、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-1H-1, 2, 4-トリアゾール、テトラゾール等が挙げられる。

【0021】一般式(E)で表されるものの例としては、例えば、ベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、6-エトキシ-2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール-S-プロパンスルホン酸ナトリウム塩、2-メルカプトベンゾチアゾール-シクロヘキシルアミン塩、ベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、ベンゾトリアゾール、2- (又は4) メチルベンゾトリアゾール、4-ヒドロキシベンゾトリアゾール、4-カルボキシベンゾトリアゾール、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド等が挙げられる。

【0022】一般式(F)で表されるものの例としては、例えば、ヒダントイン、5-n-プロピルヒダントイン、5, 5-ジメチルヒダントイン、こはく酸イミ

ド、2-メチルこはく酸イミド、2-エチルこはく酸イミド、2-ブチルこはく酸イミド、2, 2-ジメチルこはく酸イミド、2-メチル-2-エチルこはく酸イミド、1, 1, 2-トリメチルこはく酸イミド、1, 1, 2, 2-テトラメチルこはく酸イミド、マレイン酸イミド、N-エチルマレイン酸イミド、2-エチルマレイン酸イミド、2-ブチルマレイン酸イミド、1-メチル-2-エチルマレイン酸イミド等が挙げられる。

【0023】一般式(G)で表されるものの例としては、例えば、メチルイソ尿素、エチルイソ尿素及びそれらの塩酸塩、チオ尿素、チオアセトアミド、イミダゾリジノン、2-イミダゾリジンチオン、1-アリル-2-チオ尿素、トリメチルチオ尿素、N, N'-ジ-n-ブチルチオ尿素、テトラメチルチオ尿素、N, N'-ジエチルチオ尿素、1, 3-ビス(ジメチルアミノプロピル)-2-チオ尿素、N, Nジメチルチオ尿素、N, N-ジメチロール尿素、チオセミカルバジド、4-フェニル-3-チオセミカルバジド、2-チオバルビツル酸等が挙げられる。

【0024】一般式(H)で表されるものの例としては、例えば、グリコール酸、チオグリコール、チオジグリコール、チオジグリコール酸等が挙げられる。

【0025】上記錯化剤の使用量は、錯化剤の種類ならびに使用銀濃度によって適宜選定されるが、銀を実質的に可溶化させるに十分な量を用いればよい。通常、下限は該溶液中の銀の濃度に対してモル比率で等倍である。ただし、上記錯化剤を2種以上混合して使用する場合には、該錯化剤の1種類毎に等倍を用いる必要はなく、合計の下限を等倍とすればよく、銀を安定に可溶化するという目的に沿って濃度を選定することができる。混合して使用する場合に、微量の添加によっても相乗的に作用し極めて安定化を図ることのできる場合があり、そのような場合には等倍という濃度に拘る必要はない。

【0026】上限は特に限定されず、溶解する範囲で用いることができるが、特別に高濃度にする必要はないところから、一般には等倍から16倍程度の濃度の範囲で好適に用いられ、一層好適には等倍から8倍程度の濃度で用いられる。

【0027】本発明の上述の錯化剤を用いて銀の錯体溶液を調製するに際して用いる水は、一般にイオン交換水が用いられるが、該錯化剤と銀の錯体が安定であり、ハロゲン化銀をも溶解する作用を有するところから、水道水の如く塩素イオンを含有する水であってもかまわない。

【0028】本発明の植物とくに収穫後の切花、青果物等の鮮度保持剤において用いられる銀化合物としては、公知の銀化合物をいずれも用いることができる。例えば、硝酸銀、酢酸銀、硫酸銀、塩化銀、臭化銀、ヨウ化銀、安息香酸銀、スルファミン酸銀、クエン酸銀、乳酸銀、メルカプトコハク酸銀、トリフルオロ酢酸銀、リン

酸銀、ピロリン酸銀、1-ヒドロキシエタン-1, 1-ビスホスホン酸銀、例えばメタンスルホン酸銀、スルホコハク酸銀、トリフルオロメタンスルホン酸銀等の脂肪族スルホン酸の銀塩、例えばp-トルエンスルホン酸銀、スルホ安息香酸銀等の芳香族スルホン酸の銀塩等を単独又は適宜混合して使用できる。或いは、酸化銀を既述の錯化剤の溶液に化学的に溶解するか或いは金属銀を陽極として電気化学的に溶解することによって用いることもできる。

【0029】該銀化合物の使用量は、植物とくに収穫後の、青果物等を浸漬処理する溶液においては使用可能な銀の濃度範囲は極めて広く、銀分として1000~0.1mg/l程度が好適に用いられる。さらに好ましくは300~0.5mg/l程度が用いられる。ただし、希釈によって該処理溶液を調製するために使用される濃厚母液（ストック溶液）においては、50~1g/l程度が好適に用いられる。

【0030】本発明の植物とくに収穫後の切花、青果物等の鮮度保持剤には、上記の必須成分以外に、該必須成分の効果を損なわない範囲で、必要に応じて下記の如き処方を併用することができる。

【0031】本発明の植物とくに収穫後の切花、青果物等の鮮度保持剤或いは希釈によって該鮮度保持剤を調製するために使用される濃厚母液（ストック溶液）は、pH調整のために、さらに、無機又は有機の酸又はアルカリを添加することができる。即ち、切花の鮮度保持剤は、切花が良好な吸水量を示す領域にpHを保つために、また、濃厚母液（ストック溶液）は安定に長期保存ができるように、化学的常識に基づいて、pHを調整することができる。

【0032】pHの調整のための無機又は有機の酸又はアルカリは、公知のものを適宜単独又は混合して用いることができるが、特に好適に用いられるものの例を列挙すれば、酸としては、例えば硝酸、亜硝酸、硫酸、亜硫酸、重亜硫酸、メタ重亜硫酸、塩酸、塩素酸、過塩素酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、スルファミン酸、チオ硫酸、チオシアン酸、リン酸、ピロリン酸、例えば酢酸等の脂肪族カルボン酸、例えばシュウ酸、マロン酸、琥珀酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の多価カルボン酸、例えばリンゴ酸、酒石酸、クエン酸、グリコール酸、乳酸、グリセリン酸、グルコン酸等のオキシカルボン酸、例えばメタンスルホン酸等の脂肪族スルホン酸、例えば2-ヒドロキシプロパン-1-スルホン酸等のアルカノールスルホン酸、例えばフェノールスルホン酸等の芳香族スルホン酸等から選ばれる化合物の1種又は2種以上が適宜添加して用いられる。また、アルカリとしては、例えばナトリウム、カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、水酸化アンモニウム、有機アミン等の1種又は2種以上が適宜添加して用いられる。

【0033】また、本発明の植物とくに収穫後の切花、青果物等の鮮度保持剤は、上記のように調整したpHを安定に保つために、化学的常識に基づいて、さらにpH緩衝剤を添加して用いることができる。

【0034】pH緩衝剤としては、公知の化合物が適宜単独又は混合して用いることができるが、特に好適に用いられるものの例を列挙すれば、例えばリン酸、塩酸、硼酸、四硼酸、酢酸、酒石酸、クエン酸、炭酸及びそれらのアルカリ金属塩又はアンモニウム塩（多塩基酸の場合には酸性塩も含まれる）、有機アミンおよびその四級塩、グリシン等の1種又は2種以上を適宜添加して用いることができる。

【0035】また、一般に電解質の濃度を高くすればある程度のpH緩衝作用を示すので、pHの維持のためには、上述のpH緩衝剤の添加に限らず、既述したpH調整のために用いた酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩を、pH調整のために必要とされる最小限の濃度に限定せず、さらに添加してpH緩衝作用を発揮させてもよい。

【0036】また、本発明の植物とくに収穫後の切花、青果物等の鮮度保持剤には、処理液又はストック溶液の安定性を一層向上させるために、本願請求の錯化剤に加えてさらにそれ以外の化合物を補助錯化剤として併用添加して使用することもできる。

【0037】補助錯化剤としては、公知の化合物が適宜単独又は混合して用いることができるが、特に好適に用いられるものの例を列挙すれば、例えば酢酸等の脂肪族カルボン酸、例えば蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の脂肪族多価カルボン酸、例えばリンゴ酸、酒石酸、クエン酸、グリコール酸、乳酸、グリセリン酸等のオキシカルボン酸、例えばアスコルビン酸、グルコン酸、 δ -グルコノラクトン等の単糖類およびその一部が酸化されたポリヒドロキシカルボン酸ならびにそれらの環状エステル化合物、例えばグリシン、アラニン、バリン、ロイシン、リジン、セリン、トレオニン、アルギニン、メチオニン、ヒスチジン、グルタミン酸等のアミノ酸、例えばエチレンジアミンテトラ酢酸、イミノジ酢酸、ニトリロトリ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸、トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、エチレンジオキシビス（エチルアミン）-N, N, N', N'-テトラ酢酸、グリコールエチレンジアミンテトラ酢酸、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミンテトラ酢酸等のアミンカルボン酸、例えばピロリン酸等の縮合リン酸、例えばチオ硫酸、亜硫酸、重亜硫酸、ピロ亜硫酸、チオシアン酸等の無機酸、さらに上述の酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩（これらの塩には酸性塩も含まれる）、或いは例えばエチレンジアミン、ヘキサメチレントトラミン、トリエタノールアミン、メチルアミン、エチルアミン、モノエタノールアミン、トリス（ヒ

ドロキシメチル) アミノメタン、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、アミノエトキシビニルグリシン、グアニジン等の有機アミン類、例えばヨウ化カリウム、臭化カリウム等のハロゲン化アルカリ等の1種又は2種以上が適宜添加して用いられる。

【0038】また、本発明の植物とくに収穫後の切花、青果物等の鮮度保持剤には、該植物の吸水量を増加させ水分収支を改善するために、さらに界面活性剤を添加して用いることができる。界面活性剤としては、公知のカチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、両性界面活性剤が、適宜単独又は併用して用いられる。

【0039】好適に用いられるものの例を列挙すれば、カチオン系界面活性剤には、テトラ低級アルキルアンモニウムハライド、アルキルトリメチルアンモニウムハライド、ヒドロキシエチルアルキルイミダゾリン、ポリオキシエチレンアルキルメチルアンモニウムハライド、アルキルベンザルコニウムハライド、ジアルキルジメチルアンモニウムハライド、アルキルジメチルベンジルアンモニウムハライド、アルキルアミン塩酸塩、アルキルアミン酢酸塩、アルキルアミノレイン酸塩、アルキルアミノエチルグリシン、アルキルピリジニウムハライド等がある。

【0040】アニオン系界面活性剤には、アルキル（又はホルマリン縮合物）-β-ナフタレンスルホン酸

（塩）、脂肪酸セッケン系界面活性剤、アルキルスルホン酸塩、α-オレフィンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル（又はアルコキシ）ナフタレンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、アルキルエーテルスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル硫酸エステル塩、高級アルコールリン酸モノエステル塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸（塩）、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、アルキロイルザルコシン、アルキロイルザルコシネート、アルキロイルメチルアラニン塩、N-アシルスルホカルボン酸塩、アルキルスルホ酢酸塩、アシルメチルタウリン酸塩、アルキル脂肪酸グリセリン硫酸エステル塩、硬化ヤシ油脂肪酸グリセリル硫酸塩、アルキルスルホカルボン酸エステル塩、アルキルスルホコハク酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルポリオキシエチレンスルホコハク酸塩、アミドポリオキシエチレンスルホコハク酸塩、スルホコハク酸モノオレイルアミド塩等がある。上記の塩にはアルカリ金属塩、トリエタノールアミン塩、アンモニウム塩等が含まれる。

【0041】ノニオン系界面活性剤には、ポリオキシア

ルキレンアルキルエーテル（又はエステル）、ポリオキシアルキレンフェニル（又はアルキルフェニル）エーテル、ポリオキシアルキレンナフチル（又はアルキルナフチル）エーテル、ポリオキシアルキレンスチレン化フェニルエーテル（又は該フェニル基にさらにポリオキシアルキレン鎖を付加したポリオキシアルキレンスチレン化フェニルエーテル）、ポリオキシアルキレンビスフェノールエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンアルキルアミン、エチレンジアミンのポリオキシアルキレン縮合物付加物、ポリオキシアルキレン脂肪酸アミド、ポリオキシアルキレンヒマシ（又は/及び硬化ヒマシ）油、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルホルマリン縮合物、グリセリン（又はポリグリセリン）脂肪酸エステル、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル、ソルビタンモノ（セスキ、トリ）脂肪酸エステル、高級脂肪酸モノ（ジ）エタノールアミド、アルキル・アルキロードアミド、オキシエチレンアルキルアミン等がある。

【0042】両性界面活性剤には、2-アルキル-N-カルボキシメチル（又はエチル）-N-ヒドロキシエチル（又はメチル）イミダゾリニウムベタイン、2-アルキル-N-カルボキシメチル（又はエチル）-N-カルボキシメチルオキシエチルイミダゾリニウムベタイン、2-アルキル-N-カルボキシメチル（又はエチル）-N-ヒドロキシエチル（又はメチル）イミダゾリン、ジメチルアルキルベタイン、N-アルキル-β-アミノプロピオン酸（又はその塩）、アルキル（ポリ）アミノエチルグリシン、N-アルキル-N-メチル-β-アラニン（又はその塩）、脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン等がある。上記の塩にはアルカリ金属塩、トリエタノールアミン塩、アンモニウム塩等が含まれる。

【0043】これら界面活性剤の使用量は、界面活性剤の通常の処方に従えばよく、種類によって適宜選択されるが、一般には、概ね0.001g/l~10g/lの範囲で用いられ、さらに好適には0.005~5g/lの範囲で用いられる。

【0044】また、本発明の植物とくに収穫後の切花、青果物等の鮮度保持剤には、該植物の活力を維持したり、処理溶液の腐敗、錯化剤の劣化、該植物切り口や導管における細菌の発生等を防止又は抑制するために、栄養素、吸水促進剤、老化防止剤、エチレン阻害剤、防腐剤、殺菌剤、防黴剤、酸化防止剤、抗生物質等を単独又は適宜併用して、さらに添加して用いることができる。

【0045】上記の目的のために添加される化合物として、栄養素、吸水促進剤、老化防止剤、エチレン阻害

剤、防腐剤、殺菌剤、防霉剤、酸化防止剤として用いられている公知の化合物を適宜単独又は混合して用いることができるが、好適に用いられるものの例を列挙すれば、例えばブドウ糖、蔗糖、果糖、グルコシドデキストリン、グルコース、グリコーゲン等の糖類、例えばゼラチン、ペプトン、アルブミン、ヒストン、プロタミン、プロテオース、ペプチド等の可溶性タンパク質類、動物のタンパク抽出物等、例えばポリヌクレオチド、オリゴヌクレオチド、ヌクレオチド、ヌクレオシド等の核酸由来物質等、例えばイノシン酸、グルタミン酸、エチオニン、メチオニン、ノルロイシン、システイン等のアミノ酸又はそれらのアルカリ金属塩、メタノール、エタノール等のアルコール類、ベンジルアデニン、 β -ナイン、シスプロベニルホスホン酸、 α -アミノイソ酪酸、アミノオキシ酢酸、アミノイソキサゾリジノン、2-(4-チアゾリル)ベンズイミダゾール、6-(又は8)-ヒドロキシキノリン又はそれらの有機又は無機酸の塩、グリシン、リゾチーム、甘草抽出物、低級脂肪酸エステル、ベンザルコニウム塩、シュガーエステル、ビタミンB1エステル、ベタイン、グルタチオン、ポリリジン、キシロース、タンニン、フラボノイド、シクロデキストリン、ヒノキチオール、2-ピリジンチオール-1-オキシド、イソアスコルビン酸、トリプトファン、コウジ酸、カフェイン、マンゴスチン果皮抽出物、マラカイトグリーン、オルトフェニルフェノール、硼酸、酢酸、次亜塩素酸、プロピオン酸、イソシアヌル酸、ソルビン酸、安息香酸、プロピオン酸、ピロ亜硫酸、アスコルビン酸、ヒドロキノン、ピロカテコール、レゾルシノール、3, 4-ジヒドロキシ安息香酸、カテコールスルホン酸、没食子酸、ピロガロール、サリチル酸、ソルボース、グルコース、リグニン、プロベニルスルホン酸、プロベニルホスフィン酸、プロベニルホスホン酸、ジブチルヒドロキシルエーテル、アニソール、ロンガリット、ヘキサクロロフェン、ピチオノール、クロラミンT、クロラミンBハラゾン、クロロフィル及びそれらの中で酸であるものについてはそれらのアルカリ金属塩又はアンモニウム塩、クロラムフェニコール、ストレプトマイシン、プロタミン及びその塩等を単独又は適宜併用して用いられる。

【0046】上記の栄養素、吸水促進剤、老化防止剤、エチレン阻害剤、防腐剤、殺菌剤、防霉剤、酸化防止剤等の濃度は特に限定されるべきものではなく、植物の老化、処理溶液の腐敗、錯化剤の劣化等を防止又は抑制するという目的に沿って、一般に使用される常法の濃度に従えばよい。

【0047】上述したpH調整剤、pH緩衝剤、錯化剤、栄養素、吸水促進剤、界面活性剤、防腐剤、殺菌剤、防霉剤、酸化防止剤、抗生物質等として用いられる化合物の中にはそれらの作用の内の複数の作用を示すものも、また、作用機構が明確でない物質もあるが、添加

の目的はそれら目的の内の1種類に限定されるべきものではなく、複数の作用の効果を期待して添加することを妨げるものではない。即ち、例えばクエン酸若しくはその塩は、pH調整、pH緩衝剤、錯化剤、栄養素、防腐剤等の複数の作用を有するが、クエン酸若しくはその塩の添加はそれらの作用の内の1つに限定する必要はなく、複数の効果を期待して添加しても差し支えない。

【0048】本発明の植物の鮮度保持剤は、初めから処理を行う濃度に薬剤を添加して調製してもよいが、濃厚な母液（ストック溶液）を調製しておき、処理に応じて希釈して使用することもできる。希釈においては、水の外にエタノール、プロピレングリコール、グリセリン等を添加してもよい。

【0049】本発明の鮮度保持剤の溶液を用いて鮮度保持処理された切花、青果物等の植物を作成するにあたっては、該溶液に切花等の植物の切り口を浸漬するか若しくは該溶液を切花等の植物の葉や花に噴霧或いは塗布する。該溶液の濃度は、切花等の植物の種類によって適宜選定されるが、既述のとおり銀分として1000~0.1mg/l程度が好適に用いられ、さらに好ましくは300~0.5mg/l程度が用いられる。

【0050】前者の方法即ち浸漬法を用いる場合には、浸漬時間は、切花等の植物の種類や該溶液の濃度によって適宜選定されるが、1分~48時間程度が好適に用いられ、さらに好ましくは10分~24時間程度が用いられる。

【0051】本発明の切花、青果物等の植物の鮮度保持剤は、上述した鮮度保持処理された切花、青果物等の植物の製造のみではなく、比較的銀濃度の低い該溶液に浸漬したままにしておいて、切花の鮮度保持効果を発揮させる方法、即ち具体例としては、家庭において花器に該溶液を入れて、その中に切花を活ける等の方法を用いることもできる。また、スポンジ、不織布、紙、布などに該溶液を保持させて、これらに切花の切り口、葉、花、茎を接触させて用いることもできる。

【0052】本発明の鮮度保持剤が効果を示す植物としては、銀によってエチレンの作用が抑制されると考えられる切花を初めとする収穫後の植物、及び（又は）銀の抗菌作用によって導管の閉塞等が防止できる切花を初めとする収穫後の植物であり、例えばデルフィニウム、スカビオサ・ステラータ、ラークスパー、スイートピー、カルセオラリア、シノグロッサム、アグロステマ、レプトシフォン、ビスカリア、カスミソウ、ストック、アゲラタム、キンギョソウ、カーネーション、スカビオサ・コーカシカ、ナデシコ、ユリ、洋ラン、ストック、スターチス、グラジオラス、チューリップ、バラ等の切花、例えば、キャベツ、レタス、ブロッコリー、アスパラガス、トウモロコシ、カリフラワー、ソラマメ、シイタケ、スダチ、リンゴ、バナナ、パイナップル、ブドウ、メロン等が挙げられ、STS溶液では効果が低いとされ

ているバラに対しても良好な効果を示す。切花だけでなく、このような処理を施した上記のような育果物は、装飾用、ディスプレイ用としても好適に用いることができる。

【0053】

【実施例】以下に実施例によって本発明の効果を説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではなく、本発明の趣旨に沿って銀、錯化剤及び上述した添加物の種類、濃度等は、適宜任意に変更することができる。

【0054】実施例1

チオ尿素0.06モル、N、N-ジメチルチオ尿素0.04モル、メルカプトコハク酸0.01モル、塩化銀0.01モルを、メタンスルホン酸水溶液でpHを1.0としながら水に溶解して1リットルとし、ストック溶液を調製した。

【0055】実施例2

1-アリル-2-チオ尿素0.2モル、2-メルカプトベンズイミダゾール0.02モル、メルカプトプロピオン酸0.2モル、メタンスルホン酸銀水溶液0.1モル（銀として）を、メタンスルホン酸水溶液でpHを1.0としながら水に溶解して1リットルとし、ストック溶液を調製した。

【0056】実施例3

3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール0.1モル、メタンスルホン酸銀水溶液0.01モル（銀として）を、メタンスルホン酸水溶液でpHを1.0としながら水に溶解して1リットルとし、ストック溶液を調製した。

【0057】実施例4

エチレンチオ尿素0.3モル、メタンスルホン酸銀水溶液0.1モル（銀として）を、メタンスルホン酸水溶液でpHを1.0としながら水に溶解して1リットルとし、ストック溶液を調製した。

【0058】実施例5

メルカプトコハク酸0.3モル、2-メルカプトベンゾチアゾール-S-プロパンスルホン酸ナトリウム0.01モル、硝酸銀0.4モル（銀として）を、メタンスルホン酸水溶液でpHを1.0としながら水に溶解して1リットルとし、ストック溶液を調製した。

【0059】実施例6

グリコール酸0.1モル、硝酸銀0.05モルを、希硝酸と水酸化カリウム水溶液で、pHを5としながら水に溶解して1リットルとし、ストック溶液を調製した。

【0060】実施例7

N-アセチルメチオニン0.25モル、硝酸銀0.05モルを、希硝酸と水酸化カリウム水溶液で、pHを5としながら水に溶解して1リットルとし、ストック溶液を調製した。

【0061】実施例8

o-メチルイソ尿素0.2モル、グルコン酸ナトリウム0.7モル、メタンスルホン酸銀水溶液0.07モル（銀として）を、メタンスルホン酸水溶液でpHを1.9としながら水に溶解して1リットルとし、ストック溶液を調製した。

【0062】実施例9

メルカプトコハク酸0.6モル、クエン酸カリウム0.1モル、硝酸銀0.37モルを、メタンスルホン酸水溶液でpHを3.5としながら水に溶解して1リットルとし、ストック溶液を調製した。

【0063】実施例10

アセチルシステイン0.3モル、ピロリン酸カリウム0.5モル、EDTA0.1モル、トリエタノールアミン0.4モル、硝酸銀0.1モルを、硝酸でpHを4としながら水に溶解して1リットルとし、ストック溶液を調製した。

【0064】実施例11

コハク酸イミド1.5モル、酢酸銀0.45モルを、メタンスルホン酸水溶液と水酸化カリウム水溶液でpHを5.5としながら水に溶解して1リットルとし、ストック溶液を調製した。

【0065】実施例12

タウリン0.06モル、硝酸銀0.05モルを、希硝酸と水酸化カリウム水溶液でpHを5としながら水に溶解して1リットルとし、ストック溶液を調製した。

【0066】実施例13

メルカプトコハク酸0.2モル、硝酸銀0.1モル、リン酸2水素ナトリウム20gを、メタンスルホン酸水溶液と水酸化カリウム水溶液でpHを7としながら水に溶解して1リットルとし、ストック溶液を調製した。

【0067】実施例14

アセチルシステイン0.12モル、硝酸銀0.1モル、EDTA0.01モルを、希硝酸と水酸化カリウム水溶液でpHを7としながら水に溶解して1リットルとし、ストック溶液を調製した。

【0068】実施例15

アセチルシステイン0.2モル、硝酸銀0.2モルを、水酸化カリウム水溶液でpHを5.5としながら水に溶解して1リットルとし、ストック溶液を調製した。

【0069】実施例16

イミダゾール0.5モル、酒石酸カリウムナトリウム1モル、グリシン0.6モル、酢酸銀0.05モルを、水酸化カリウム水溶液でpHを7.5としながら水に溶解して1リットルとし、ストック溶液を調製した。

【0070】実施例17

5, 5-ジメチルヒダントイン1モル、硝酸銀0.01モルを、水酸化カリウム水溶液でpHを12としながら水に溶解して1リットルとし、ストック溶液を調製した。

【0071】実施例18

コハク酸イミド1.5モル、硝酸銀0.45モルを、水酸化カリウム水溶液でpHを12.9としながら水に溶解して1リットルとし、ストック溶液を調製した。

【0072】実施例19

上記実施例1～18の溶液を白色のポリ容器に入れ、屋外及び40℃の恒温槽に設置し、3ヶ月放置した。各液を1000～5000倍に希釈してICPで銀濃度を分析した。いずれの溶液の銀濃度も、測定誤差内で調製時の濃度と一致しており、いずれの溶液も極めて安定なストック溶液であることが確認された。

【0073】実施例20

上記実施例15の溶液を水道水で希釈し、0.2ミリモル/リットルの溶液を調製した。該溶液に、長さを40cmに切り揃えた10本の赤色カーネーション（フランシスコ）の切口を24時間浸漬した後、水道水を入れたトールピーカーに移し、約25℃の室内に放置した。対象として、水道水に挿したまま処理を行わないもの及び銀として同一濃度のチオ硫酸銀水溶液で処理したものを同様に放置した。水道水に挿したまま処理を行わなかったものは、8～11日で全ての花が萎んだ。チオ硫酸銀水溶液で処理したものは18～21日で萎んだ。実施例15の溶液から調製した処理液で処理したものは、23

～30日に至って逐次萎んだ。

【0074】実施例21

上記実施例15の溶液を水道水で希釈し、0.2ミリモル/リットルの溶液を調製した。該溶液に、長さを45cmに切り揃えた10本のバラ（ローテローゼ）の切口を5時間浸漬した後、水道水を入れたトールピーカーに移し、約25℃の室内に放置した。対象として、水道水に挿したまま処理を行わないもの及び銀として同一濃度のチオ硫酸銀水溶液で処理したものを同様に放置した。水道水に挿したまま処理を行わなかったものは、6～9日で全ての花が萎んだ。チオ硫酸銀水溶液で処理したものは9～14日で萎んだ。実施例15の溶液から調製した処理液で処理したものは、15～21日に至って逐次萎んだ。

【0075】

【発明の効果】本発明に係る植物の鮮度保持剤は、従来から広く利用されているチオ硫酸銀溶液に比べて、極めて安定であり、安定かつ容易に調製、供給、保存、使用ができる。STS溶液が効果を示す植物に対してSTS溶液と同等以上の効果を示すとともに、従来STS溶液が効果を示さないとされていたバラ等に対しても効果を示す。

フロントページの続き

(72)発明者 久芳 京子

兵庫県明石市二見町南二見21番地の8株式会社大和化成研究所内